

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-260810

(43)Date of publication of application : 13.11.1987

(51)Int.Cl.

C08G 8/28

C08G 8/32

C08G 8/34

C09D 11/10

C09D 11/10

(21)Application number : 61-103797

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 08.05.1986

(72)Inventor : IIDA KAZUYOSHI  
SHIRAI YOSHIYUKI

## (54) RESIN FOR PRINTING INK

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title resin having a high solubility and a high m.p. and excelling in anticorrosiveness to metal, bleeding resistance and printability, by adding a basic salt to a resin obtained by reacting a specified carboxylic acid with a phenol/formaldehyde addition condensate.

CONSTITUTION: A resin is prepared by reacting at least one carboxylic acid (A) selected from among rosin (derivative) (a), a 6C or higher fatty acid (derivative), e.g., caproic acid or cotton seed oil fatty acid (b) and an acid-modified alkyd resin (c) of an acid value of 100W300 with a phenol/formaldehyde addition condensate (B) at 150°C or above in the presence of an acid catalyst. A basic salt (C) [e.g.,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] which can react with the acid remaining in said reaction system to form a water-insoluble or difficultly water-soluble salt is added to the obtained resin when the acid value is decreased to 40 or below in the course of the reaction and reacted for about 1hr to neutralize the reaction mixture.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-260810

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月13日

C 08 G 8/28

NBK

6561-4J

8/32

NBN

6561-4J

8/34

NBP

6561-4J

C 09 D 11/10

PTT

A-8721-4J

1 0 9

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 印刷インキ用樹脂

⑯ 特 願 昭61-103797

⑰ 出 願 昭61(1986)5月8日

⑱ 発 明 者 飯 田 一 喜 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑲ 発 明 者 白 井 義 之 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑳ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

## 明 細 書

## (産業上の利用分野)

1. 発明の名称 印刷インキ用樹脂

2. 特許請求の範囲

1. ロジンおよびまたはその誘導体、炭素数6以上の脂肪酸またはその誘導体および酸変性アルキッド樹脂から選ばれる1種または2種以上のカルボン酸と、フェノール・ホルムアルデヒド付加縮合体と、を酸触媒の存在下で少なくとも150℃の温度で反応せしめてなる樹脂において、酸価40以下でカルボン酸およびまたは酸触媒と反応し、水不溶性または難溶性の塩となる塩基性塩を添加してなることを特徴とする印刷インキ用樹脂。

2. 塩基性塩が金属酸化物および金属水酸化物から選ばれる少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の印刷インキ用樹脂。

3. 塩基性塩を添加し、酸価を30以下としてなる特許請求の範囲第1項または第2項記載の印刷インキ用樹脂。

3. 発明の詳細な説明

「発明の目的」

本発明は、ロジン、脂肪酸または酸変性アルキッド樹脂等から選ばれる1種または2種以上と、フェノール・ホルムアルデヒド付加縮合体と、を酸触媒の存在下で反応せしめてなる樹脂において、未反応のカルボン酸およびまたは酸触媒を塩基性塩により中和してなる印刷インキ用樹脂に関する。さらには、高溶解性および高融点の印刷インキ用樹脂であって、印刷適性の良好な樹脂に関する。

## (従来技術)

印刷の作業速度の低下や加熱乾燥におけるエネルギー消費の増加を抑え、さらに印刷面の光沢が良好であるためには、印刷インキ用樹脂のインキ溶剤(主としてパラフィン系溶剤)に対する相溶性を上げ、かつ印刷インキの乾燥劣化を来す高級アルコールや乾性油の使用量を低下することが望ましい。樹脂の軟化点が高ければさらに乾燥性に有利である。このようなことから、高溶解性で高融点の印刷インキ用樹脂として、ロジン、脂肪酸または酸変性アルキッド樹脂等から選ばれる1種または2種以上と、フェノール・ホルムアルデヒド付加縮合体とを、酸触

媒の存在下で少なくとも150℃の温度で反応せしめた印刷インキ用樹脂が検討されている。

しかし、この樹脂は触媒である硫酸、p-トルエンスルホン酸等の強酸を含んでいること、また遊離カルボン酸を原因とする酸価を30以下とするまで反応させることは反応時間の延長が必要となる。そして、これら強酸の残存は金属の腐蝕や錆の原因となり、また遊離カルボン酸はオフセット印刷における印刷適性の劣化を起す。

(発明が解決しようとする問題点)

このような点から、遊離カルボン酸や酸触媒を短時間で中和することが望まれていた。

「発明の構成」

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、ロジンおよびまたはその誘導体、炭素数6以上の脂肪酸またはその誘導体および酸変性アルキッド樹脂から選ばれる1種または2種以上のカルボン酸と、フェノール・ホルムアルデヒド付加縮合体とを、酸触媒の存在下で少なくとも150℃の温度で反応せしめて得られるロジン等変性フェノール樹脂の反応時間を短縮し、かつ残存する触媒

等に由来する水素イオンを中和することによって上記問題点を解消する方法として、反応系内に残存する酸類と反応し、水不溶性または難溶性となる塩基性塩を添加することが有効であることを見出したものである。さらに、本発明は、未反応のカルボン酸をライム化等を行うことによって融点が上昇し、凝集性が向上するため、印刷インキの印刷工程中のミッシングが減少でき、また湿し水へのインキ成分のブリードも抑えられ、浮きよごれの減少がなされ、さらに同時に水素イオンの中和によって、金属の腐蝕や錆の発生のない新規なロジン等変性フェノール樹脂を提供するものである。

すなわち、本発明は、ロジンおよびまたはその誘導体、炭素数6以上の脂肪酸またはその誘導体および酸変性アルキッド樹脂から選ばれる1種または2種以上のカルボン酸と、フェノール・ホルムアルデヒド付加縮合体と、を酸触媒の存在下で少なくとも150℃の温度で反応せしめてなる樹脂において、酸価40以下でカルボン酸およびまたは酸触媒と反応し、水不溶性または難溶性の塩となる塩基性塩を添加してなる印刷インキ用樹脂である。

本発明は、ロジン等変性フェノール樹脂の酸価を低下するとともに、触媒の中和をすることによって得られる印刷インキ用樹脂に関する。

本発明にかかわる塩基性塩としては、反応系内に残存する酸類と反応して水不溶性または難溶性の塩となる塩である。この塩基性塩としては、金属の酸化物または水酸化物等である。その金属としては、例えば、周期律表第Ⅰ族ではリチウム、セシウム、第Ⅱ族ではマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、第Ⅲ族ではアルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、第Ⅳ族ではケイ素、スズ、鉛、チタン、ジルコニウム、第Ⅴ族ではバナジウム、アンチモン、第Ⅵ族ではセレン、等が挙げられる。これらの金属の酸化物または水酸化物等が本発明の中和剤またはライム化剤として用いられる。

これらの塩基性塩の樹脂への添加は、カルボン酸とフェノール・ホルムアルデヒド付加縮合体とを酸触媒の存在下で少なくとも150℃で反応せしめ、酸価が40以下となったとき、行われる。もし、酸価が40を超える場合、ライム化するに必要な塩基

性塩の添加量、すなわち金属の添加量が多くなるため、樹脂が白濁する。酸価が通常40～15程度において添加される。塩基性塩の添加量は、樹脂に対し5重量%以下、望ましくは1重量%以下である。この添加量は、得られる樹脂の透明性および着色性の面から決められる。

また、塩基性塩の添加は、塩基性塩のまま、すなわち粉状で投入することができるが、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット等の有機溶剤に湿潤したペースト状にして投入すると、粉の飛散が抑えられ、さらに反応系への分散が良好となる。塩基性塩の反応に要する時間は、1時間程度である。樹脂の酸価は通常30以下に低下し、反応触媒に利用した硫酸、p-トルエンスルホン酸、塩酸等の酸性物質の中和も完了する。

ロジン等変性フェノール樹脂のポリオール成分であるフェノール・ホルムアルデヒド付加縮合体としては、ノボラック型のフェノール樹脂およびレゾール型のフェノール樹脂のいずれも利用でき、両者を混合して使用することも可能である。

フェノール成分としては石炭酸、クレゾール、タ

ーシャリーまたはセカンダリーブチルフェノール、アミルフェノール、シクロヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノール、クミルフェノール等のフェノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ビスフェノール等の多価フェノールが挙げられ、なかでも長鎖アルキルフェノール、例えばブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノールを主体とすることが溶解性の点から好ましい。また、本発明においては必ずしも長鎖アルキルフェノールのみに限定されるものでなく、その他のフェノールを長鎖アルキルフェノールと併用することもできる。ただし、これらのフェノールの併用は使用量があまり多くなると、溶解性が劣化することが多い。

アルデヒド成分としてはホルムアルデヒド、p-ホルムアルデヒドなどが挙げられ、フェノール成分1モルに対して0.2~4モルをリン酸、p-トルエンスルホン酸、塩酸、硫酸等の公知の酸触媒下で反応することでノボラック型フェノール樹脂が得られ、またフェノール成分1モルに対して0.2~4モルの水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸

化カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム等のアルカリ触媒またはアンモニア水、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン等のアミン類等の公知の塩基性触媒下で反応することでレゾール型フェノール樹脂が得られる。

次にカルボン酸としては、ロジン、脂肪酸、酸変性アルキッド樹脂等である。ロジンおよびまたはその誘導体としてはガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、不均化ロジンまたはこれらの重合物が挙げられ、またロジンのカルボン酸変性物としてマレイン酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸を付加したロジン誘導体等が挙げられる。

次に、炭素数6以上の脂肪酸またはその誘導体としては、炭素数6~18の脂肪酸、重合乾性油脂脂肪酸、マレイン化乾性油脂脂肪酸、フマル化乾性油脂脂肪酸等である。

炭素数6~18の脂肪酸としてはカブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、ノナデカ酸、ラウロレン酸、ミリストレイン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリ

ン酸、リノレン酸等およびこれらの混合物であり、さらに例えばヤシ油脂脂肪酸、米ヌカ油脂脂肪酸、大豆油脂脂肪酸、アマニ油脂脂肪酸、綿実油脂脂肪酸、キリ油脂脂肪酸や魚油の脂肪酸等が用いられる。

次に酸変性アルキッド樹脂としては、ロジン変性アルキッド樹脂、脂肪酸変性アルキッド樹脂、マレイン化ロジン変性アルキッド樹脂、フマル化ロジン変性アルキッド樹脂、マレイン化脂肪酸変性アルキッド樹脂、フマル化脂肪酸変性アルキッド樹脂等であり、好ましくは酸価が100~300の酸変性アルキッド樹脂である。

更にロジン変性アルキッド樹脂としてはガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、不均化ロジンおよびこれらの混合物を以下のポリオールとポリカルボン酸で変性し、好ましくは酸価100~300のカルボン酸残存したアルキッド樹脂が挙げられる。ここでポリオールはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールエタン、

トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等のポリオール類の1種またはこれらの混合物が挙げられる。また、ポリカルボン酸としては無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等のベンゼン系ポリカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。また、同様に上記アルキッド樹脂のロジンの部分をマレイン化もしくはフマル化ロジンに一部または全部おきかえて、合成した酸価100~300のアルキッド樹脂も本発明の印刷インキ用樹脂のカルボン酸成分として用いることができる。

更に酸価100~300のカルボン酸残存の脂肪酸変性アルキッド樹脂は、前記の脂肪酸とポリオール必要に応じてポリカルボン酸を反応せしめることによって、本発明の印刷インキ用樹脂のカルボン酸成分として用いることができる。

本発明のロジン等変性フェノール樹脂を得るためにはp-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等

のスルホン酸類、硫酸、塩酸等の塩酸を触媒して150℃以上の加熱する必要がある。しかし、このような条件では反応物が容易に着色するため、還元剤である次亜リン酸、トリフェニルホスファイト、トリフェニルホスフェート等を併用することが好ましい。

また、更には本発明の印刷インキ用樹脂は従来から印刷用インキに用いられているロジン変性フェノール樹脂、アルキッド樹脂、石油樹脂等との併用や一部の石油樹脂変性、アクリル変性、ウレタン変性等の変性も可能である。

本発明の樹脂を用いて印刷インキ用ワニスとするには、本発明の樹脂100重量部に対して溶剤およびまたは乾性油（または重合油、乾性油アルキッド樹脂等の乾性油変性体）を50～150重量部に溶解する。実際の使用にあたっては、オクチル酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、オクチル酸ジルコニウム、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムジプロポキシドモノアセチルアセトナート等によるゲル化剤を利用してゲルワニスとし、黄色、紅色、藍色、または墨色などの顔料を

分散し、必要に応じて耐摩擦向上剤、インキドライヤー、乾燥抑制剤等のコンパウンドを添加し、適切な粘度となるよう調整することで枚葉オフセットインキ、オフ輪インキ等のオフセットインキとなる。

また、新聞インキや凸版インキとしても使用できる。更に本発明の樹脂を用いてグラビアまたはフレキソインキ用ワニスとするには、本発明の樹脂100重量部に対し、常圧における沸点が140℃以下の脂肪族および脂環族炭化水素を100～200重量部で溶解すればよい。

次に具体例により本発明を説明する。「部」、「%」とは重量部、重量%を表わす。

#### 製造例 1（ノボラック型フェノール樹脂の製造）

攪拌機、還流冷却器、温度計付き4つ口フラスコ中に、p-tert-ブチルフェノール1500部、ホルマリン（37%）570部、水300部、修酸2部を仕込み、90℃に加熱した後、90分反応させ塩酸4部を加えて、120分更に反応して水2000部の水を加えて、20分間攪拌して、1時間放置した。その後水を除き更にもう1度2000部の水を加えて20分間攪拌して、30分放置した後に水を

除き、加熱して脱水工程に入り、120℃で3時間攪拌してキシレン1800部滴下して溶解し、不揮発分50%のノボラック型フェノール樹脂溶液約3600部を得た。これをAノボラックとする。

#### 製造例 2

製造例1で示した工程でp-tert-ブチルフェノール150部に替え、p-オクチルフェノール1850部とビスフェノールA23部の混合物を使用した以外は全く同様な操作を行い不揮発分52%の樹脂溶液約3600部を得た。これをBノボラックとする。

#### 製造例 3（レゾール型フェノール樹脂の製造）

攪拌機、水分離器付還流冷却器、温度計付き4つ口フラスコにp-オクチルフェノール170部、p-tert-ブチルフェノール22部、35%ホルマリン170部、93%水酸化ナトリウム12部、水道水100部を加え、90℃に加熱し、4時間反応させた後、200部のトルエンを加えてフェノール樹脂を溶解し、6N塩酸25部を水道水200部で希釈して添加して中和した後、静置し、水層除去した後、200部の水で2回水洗し、pH5～6とした後、

トルエン層を採出した。このフェノール樹脂のトルエン溶液は不揮発分50%で収量は420であった。このレゾール型フェノール樹脂溶液をAレゾールとする。

#### 実施例 1（オフセット印刷適性の良好なインキ用樹脂）

攪拌機、水分離器付コンデンサー、温度計付き4つ口フラスコに、中国ガムロジン200部とダイマレックスレジン（理化ハーキュレス製重合ロジン）50部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら加熱し、200℃以下で熔融、攪拌し、260℃まで昇温する。Aノボラック500部と硫酸/次亜リン酸=3/7で混合したエステル化触媒1.5部をよく混合して2時間かけて滴下する。この間キシレンと水（エステル化による反応脱水）を水分離器付コンデンサーを通して回収して260℃に温度を保った。滴下後4時間で酸価38となった。この時点水酸化カルシウム（試薬1級和光純薬製）1部をトルエン5部に湿潤したペーストを添加して1時間30分反応して汲み出した。この樹脂の酸価は18で、融点（キャピラリー法）163℃であった。

## 実施例 2

実施例1と同様な反応装置に、中国ガムロジン200部とマルキード33（荒川化学工業製マレイン化ロジン）50部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら加熱し、200℃以下で溶融、攪拌し、200℃まで昇温する。同温度でAレゾール500部を2時間かけて滴下した。この間キシレンと水を回収した。Aレゾールの滴下終了時にp-トルエンスルホン酸1.5部を同量の水に溶解した触媒溶液を滴下して、3時間反応して酸価36とした。

この反応系に水酸化バリウム（伊藤薬品、試薬1級）1.8部をキシレン4部で湿潤したものを滴下して1時間30分反応して汲み出した。この樹脂の酸価は16であった。融点は164℃であった。

## 実施例 3

実施例1と同様な反応装置に中国ガムロジン300部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら加熱し、200℃以下で溶融し、攪拌しながら260℃に昇温して、300部のAレゾールを1時間かけて滴下し、同温度で1時間攪拌した後、p-トルエンスルホン酸/水=1/1の触媒溶液1.6部を混合したB

6時間で汲み出した。

この樹脂の酸価は34で、融点は153℃であった。

（インキ化評価）

## a. ワニス化

得られた6種のロジン等変性フェノール樹脂200部、00号重合油48部、日石0号ソルベントH（日本石油化学製ノルマルパラフィン）160部を4つ口フラスコに仕込み、窒素ガスを吹き込みながら加熱、攪拌し、180℃に昇温し、30分攪拌後、100℃まで冷却し、ALCH（川研ファインケミカル製ゲル化剤）4部を添加し、10分かしくはした後、昇温し、180℃で1時間攪拌してゲルワニスを得た。

## b. インキの作成

得られたゲルワニスのそれぞれを使ってインキ化した。つまりゲルワニス60部にカーミン6BA（東洋インキ製造㈱製紅顔料）18部を三本ロールミルを用いて分散し、日石0号ソルベントHとワニスおよびまたはゲルワニスを用いて総量100部となるように、またタック値5.5～6.0、フロー値1

ノボラック280部を1時間かけて滴下して、同温度で4時間反応して酸価が38となった時点で酸化マグネシウム1.4部を添加して2時間反応して汲み出した。

この樹脂の酸価は17であった。また融点は168℃であった。

## 比較例 1（従来の樹脂合成例）

実施例1において、水酸化カルシウムを添加することなく反応を続け、フェノール樹脂の滴下終了後、10時間で汲み出した。

この樹脂の酸価は24で、融点は152℃であった。

## 比較例 2

実施例2において、水酸化バリウムを添加することなく、反応を続け、フェノール樹脂滴下終了後10時間で汲み出した。

この樹脂の酸価は22で、融点は156℃であった。

## 比較例 3

実施例3において、酸化マグネシウムを添加することなく、反応を続け、フェノール樹脂滴下終了後

9.0～20.0（25℃における）となるように調整した。

（印刷評価）

①インキの評価は、三菱重工L-500オフ輪印刷機、井上金属製TECドライヤー装置を用いて印刷テストを行った。

評価結果を表-1に示した。尚評価法は次の通りである。

乾燥温度-排紙直後の印刷物でベタツキのない状態を乾燥とし、その時点でのドライヤー出口での紙面温度で判定した。

光沢-印刷物を村上色彩製光沢計GM26D（60°-60°）を用いて測定した。

ミスチング-インキ練りローラーから10cmの距離に白紙を置いてミストによる着色の強さを目視で評価した。

湿し水の着色-印刷後の湿し水のインキのブリードによる着色の大小を、目視評価した。

（以下余白）

表-1 オフセット輪転印刷の結果

	乾燥温度 ℃	光沢 %	ミスチング	湿し水の着色
実施例1	110	52	なし	なし
実施例2	110	53	なし	なし
実施例3	105	52	なし	なし
比較例1	110	50	小	少しあり
比較例2	110	50	小	少しあり
比較例3	110	48	中	あり

② インキ乳化水のpHの測定および乳化水に鉄板を  
 浸して36時間後の錆の有無

テスト法はインキ50gと精製水150gをハイ  
 スピードミキサー1000回転で10分間攪拌し、  
 ろ過した乳化水を使用した。

pHの測定は日立-堀場M-7pHメーターで測  
 定した。

錆テストは熱延鋼板(20mm×30mm×2mm)  
 m)を用いた。

結果は表-2のとおりである。

表-2 乳化水pHおよび鉄の錆の有無

	pH	錆の有無
実施例1	6.98	なし
実施例2	6.88	なし
実施例3	6.85	なし
比較例1	4.02	あり
比較例2	4.13	あり
比較例3	3.98	あり

以上の結果から本発明の樹脂は反応時間が短く、  
 性能面でも優れた印刷インキ用樹脂であることが判  
 る。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社